Aus dem metallographischen Laboratorium der prothetischen Abteilung
am zahnärztlichen Universitätsinstitut Basel.
Vorsteher: Prof. Dr. med. Max Spreng.

Metallographische und physikalische Untersuchungen an vier platinhaltigen Dentallegierungen

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde der Zahnheilkunde der medizinischen Fakultät der Universität Basel

vorgelegt von

ROBERT WAGNER

von Basel

Zürich 1940

Buchdruckerei Berichthaus

Von der medizinischen Fakultät der Universität Basel
genehmigt auf Antrag
von Professor Dr. med. Max Spreng

Tag der Promotion: 2. März 1938

Zürich 1940 – Schweizerische Monatsschrift für Zahnheilkunde
Band 50, Nr. 6.

Aus dem metallographischen Laboratorium der prothetischen Abteilung
am zahnärztlichen Universitätsinstitut Basel.
Vorsteher: Prof. Dr. med. Max Spreng.

Metallographische und physikalische Untersuchungen an vier platinhaltigen Dentallegierungen

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde der Zahnheilkunde der medizinischen Fakultät der Universität Basel

vorgelegt von

ROBERT WAGNER

von Basel

Zürich 1940

Buchdruckerei Berichthaus

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Aus dem metallographischen Laboratorium
der prothetischen Abteilung am zahnärztl. Universitätsinstitut Basel.
Vorsteher: Prof. Dr. med. Max Spreng.

Metallographische und physikalische Untersuchungen an vier platinhaltigen Dentallegierungen.

Von *Robert Wagner*, Basel.

Die platinhaltigen Goldlegierungen haben seit ihrer Einführung in die Zahnheilkunde eine zunehmende Verwendung gefunden.

Ihre vornehmlichen Eigenschaften, wie Kornverfeinerung und die damit bedingte Erhöhung der Festigkeit, ihre leichte Homogenisierbarkeit und im besonderen die *Vergütbarkeit*, haben sie unentbehrlich werden lassen.

Eine Legierung vergüten heißt, ihre mechanischen Eigenschaften wie Härte, Festigkeit und Elastizität erhöhen.

Die Vergütung wird hervorgerufen, indem im Legierungsgefüge intermetallische Verbindungen oder Bestandteile sich ausscheiden, die im Mischkristall unterhalb des Soliduspunktes nicht löslich sind und deren Löslichkeit mit fallender Temperatur kontinuierlich abnimmt. Es können auch beide Vorgänge gemeinsam wirken. So, wie jede Gefügeveränderung im allgemeinen auch eine Veränderung der mechanischen Eigenschaften verursacht, so bewirken diese Ausscheidungen weitgehende Änderungen der physikalischen Eigenschaften der Legierungen. Es erfolgt eine Erhöhung der Festigkeit, der Härte, der Elastizität, womit gleichzeitig eine Abnahme der Dehnung verbunden ist.

Damit sich der Vergütungsvorgang im Kristallgefüge gleichmäßig und somit günstig vollziehen kann, ist es notwendig, daß eine vollkommen homogene Legierungsstruktur vorliegt.

Die in der Zahnheilkunde verwendeten Legierungen bestehen aus Mischkristallen in der Zusammensetzung der prozentual verwendeten Komponenten. Alle diese Legierungen haben ein *Schmelz-, resp. Erstarrungsintervall.* Schmilzt man

eine derartige Legierung und läßt sie langsam erkalten, so scheiden sich zunächst Kristalle mit dem höchsten Schmelzpunkt aus, und so wie die Restflüssigkeit an diesen höher schmelzenden Bestandteilen verarmt, sinkt damit auch die Erstarrungstemperatur der Restschmelze, bis der letzte, am leichtesten schmelzbare Bestandteil erstarrt. Die Folge ist eine Bildung von vielen Kristallen verschiedener Zusammensetzung. Daß sich diese Verschiedenheit in den erstarrten Legierungen nicht zeigt, hängt mit dem Diffusionsvermögen der Metalle und der Geschwindigkeit, mit der sie diffundieren, zusammen. Die Diffusionsgeschwindigkeit wächst mit der Temperatur und erreicht ihr Maximum, wenn sich die Bestandteile im flüssigen Zustand befinden. Bei fallender Temperatur sinkt die Diffusionsgeschwindigkeit beträchtlich, was zur Folge hat, daß Legierungen mit großem Schmelzintervall eine lange Zeit zum Ausgleich der Konzentrationsunterschiede in den einzelnen Kristallen benötigen; sie neigen zur Heterogenität, z. B. die Legierung Gold-Platin. Die Diffusionsgeschwindigkeit ist also direkt proportional der Temperatur. mit fallender Temperatur verringert sie sich, um bei Zimmertemperatur den Wert Null anzunehmen. Dieser Wert gilt nur für hochschmelzende Legierungen, also für sämtliche Goldlegierungen, die in der Zahnheilkunde verwendet werden.

Dieses Diffusionsvermögen, oder vielmehr die Diffusionsgeschwindigkeit ist nun für die einzelnen Metalle nicht gleich. Es ist deshalb Aufgabe des Legierungschemikers, den gewünschten Zustand der Homogenität, des schnellen Ausgleichs der verschiedenen Konzentrationen in den Kristallen, durch entsprechende Wahl und Verwendung der Komponenten auf einfachste Weise zu ermöglichen.

Vorliegende Untersuchungen befassen sich damit, festzustellen, ob sich in Gold-, Silber-, Kupfer-Legierungen mit Platinzusatz *nach dem Vergütungsvorgang Ausscheidungen* mikroskopisch wahrnehmen lassen, oder ob diese bereits im submikroskopisch verteilten Zustand an den Kristallgrenzen, durch Erhöhung der Reibung zwischen den Gleitflächen eine so starke Veränderung der mechanischen Eigenschaften verursachen.

1. TEIL:

Metallographische Strukturuntersuchungen.

Ein 21 mm langes, 14 mm breites, 1 mm dickes rechteckiges Wachsplättchen wurde an der Mitte seiner kürzeren Seite mit einem 15 mm langen und 1 mm dicken Eingußstift versehen. An diesem wurde zur Erzielung eines porenfreien Gusses ganz nahe am Plättchen ein Wachskügelchen von etwa 3 mm Durchmesser angeschmolzen: der *verlorene Kopf*. Das Gußmodell gelangte, von Einbettungsmasse umgeben, in einen Metallzylinder zur fertigen Einbettung. Nach dem Erhärten, Herausziehen des Stiftes, Herausschmelzen des Wachses und Vorwärmen, erfolgte der Schleuderguß. Das Schmelzen der Legierung geschah unter Zusatz von Borax mit einem Gebläsebrenner (Gas-Luft-Gebläse). Die Gußobjekte wurden bei einer Temperatur von etwa 600° C in kaltem Wasser abgeschreckt. Durch Zersägen der Gußstücke ergaben sich von jeder Legierung sechs gleich große Plättchen von $7 \times 7 \times 1$ mm Ausmaß. Je zwei derselben blieben im ursprünglichen Zustand, die andern vier wurden eine Stunde lang bei 800° C homogenisiert und von dieser Temperatur in kaltem Wasser abgeschreckt. Zwei von diesen vier Plättchen kamen dann während 20 Minuten bei 380° C zur Vergütung in einem elektrischen Ofen. Zum Homogenisieren diente ein zu zahnärztlichen keramischen Arbeiten verwendeter elektrischer Muffelofen mit Pyrometer.

Von jeder Legierung ergaben sich durch dieses Vorgehen je sechs Plättchen: zwei vom Guß weg, zwei eine Stunde bei 800° C homogenisiert, und zwei bei 800° C homogenisiert, abgeschreckt und dann 20 Minuten lang bei 380° C vergütet. Nun wurden die Plättchen zu Schliffen verarbeitet und mikroskopisch untersucht. Das Ätzen erfolgte für alle Legierungen in einer auf 50° C erwärmten Mischung von 10 Teilen konzentrierter Salzsäure und 1 Teil konzentrierter Salpetersäure.

Im folgenden sind die Ergebnisse der Strukturuntersuchungen einzeln aufgeführt und mit einer Auswahl von Schliffaufnahmen belegt.

Die Struktur der Legierung «Nr. 4»

Diese Legierung besteht aus Gold, Platin (3%), Silber und Kupfer. Gold- und Platingehalt ergeben eine Legierung von 19 Karat. Sie hat hellgelbe Farbe, ein spezifisches Gewicht von 16,2 und ein Schmelzintervall von 900- bis 950° C.

Schon vom Guß weg sehen wir im Schliffbild (Abb. 1) homogene Mischkristalle. Das Glühen während einer Stunde bei 800° C hat an diesem Zustande nichts mikroskopisch Sichtbares verändert, wie dies Abbildung 2 erkennen läßt. Ebenso wenig weicht die in den Bildern der vergüteten Legierung (Abb. 3 und 3a) gezeigte Struktur von derjenigen der andern Zustandsformen ab. Die zur Verdeutlichung dieser Tatsache bei 400facher Vergrößerung aufgenommene Abbildung 3a läßt weder in den Kristallen selbst, noch an ihren Berührungsflächen (Korngrenzen) eine durch die Vergütung erzeugte Veränderung (z. B. Ausscheidungen) erkennen. Daß aber eine Vergütung eingetreten sein muß, beweisen die Ergebnisse der mechanischen Prüfungen (Abb. 13).

Struktur der Legierung «Nr. 2».

Diese Legierung setzt sich aus Gold, Platin, Silber und Kupfer zusammen, enthält jedoch mehr Platin (10%) als Legierung «Nr. 4». Die Summe des Goldes und des Platins ergibt eine Legierung von 20 Karat. Das Schmelzintervall liegt zwischen 950- und 1060° C. Die Farbe ist blaßgelb, das spezifische Gewicht 16,8.

Die Kristalle sind kleiner als bei Legierung «Nr. 4», da der Platingehalt höher ist. Die Struktur ist vom Guß weg noch deutlich inhomogen (Abb. 4), die Kristalle sind undeutlich gegeneinander abgegrenzt und weisen in ihrem Innern noch Konzentrationsunterschiede auf. Durch das Homogenisieren ergaben sich Mischkristalle (Abb. 5). Die Vergütung änderte an diesem Zustand nichts mehr, es traten keine mikroskopisch sichtbaren Ausscheidungen auf (Abb. 6).

Abb. 1.

Nach dem Guß homogen.

Vergr. 55×

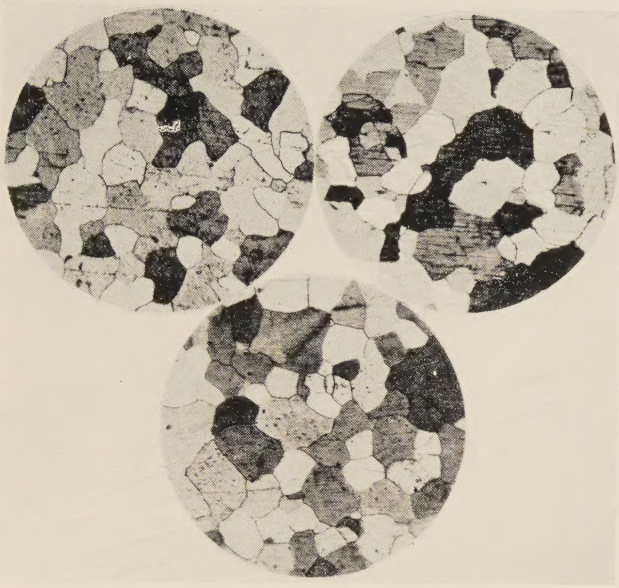


Abb. 2.

1 Stunde bei 800° C geglüht.

Vergr. 55×

Abb. 3.

1 Stunde bei 800° C geglüht. 20 Minuten bei 380° C vergütet.
Vergrößerung 55 ×

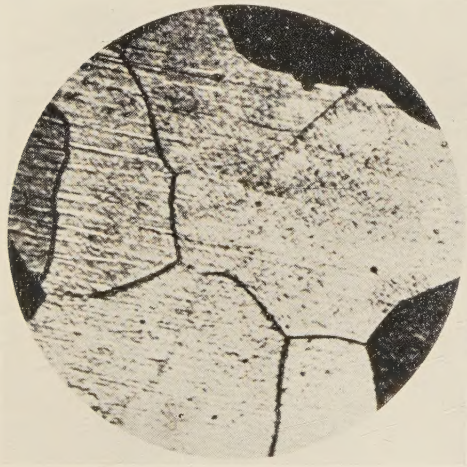


Abb. 3a.

Ausschnitt aus Abb. 3. Vergrößerung 400 ×

Legierung Nr. 2.

Abb. 4.

Nach dem Guß inhomogen.

Vergr. 55×

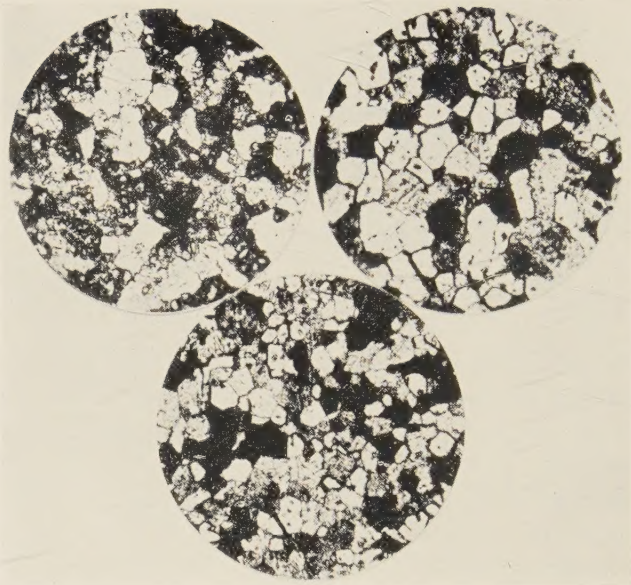


Abb. 5.

1 Stunde bei 800° C geglüht, homogen.

Vergr. 55×

Abb. 6.

1 Stunde bei 800° C geglüht. 20 Minuten bei 380° C vergütet. Vergrößerung 55 ×

Legierung Nr. 5.

Abb. 7.

Nach dem Guß inhomogen.

Vergr. 55×

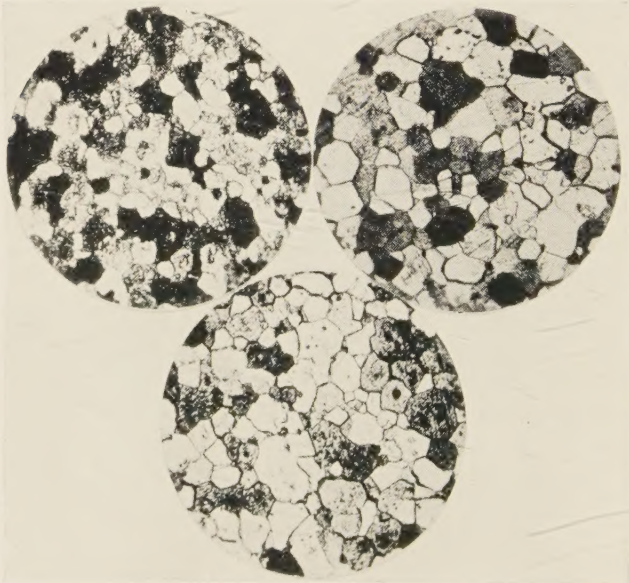


Abb. 8.

1 Stunde bei 800° C geglüht, homogen.

Vergr. 55×

Abb. 9.

1 Stunde bei 800° C geglüht. 20 Minuten bei 380° C vergütet. Vergrößerung 55 ×

Legierung Nr. 10.

Abb. 10.

Nach dem Guß homogen.

Vergr. 55×

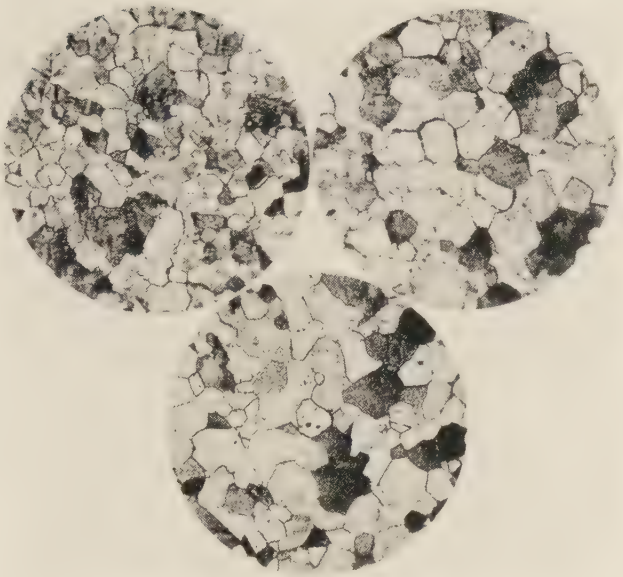


Abb. 11.

1 Stunde bei 800° C geglüht, homogen.

Vergr. 55×

Abb. 12.

1 Stunde bei 800° C geglüht. 20 Minuten bei 380° C vergütet.

Vergrößerung 55 ×

Legierung 4.

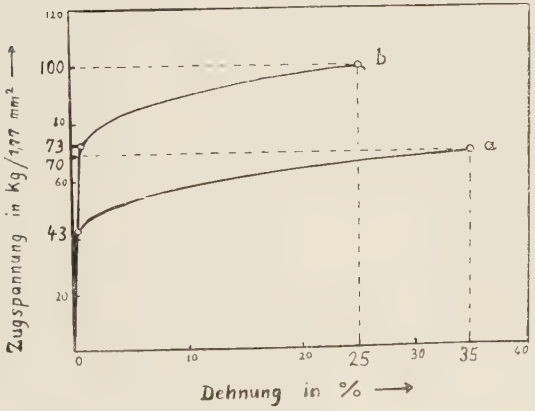
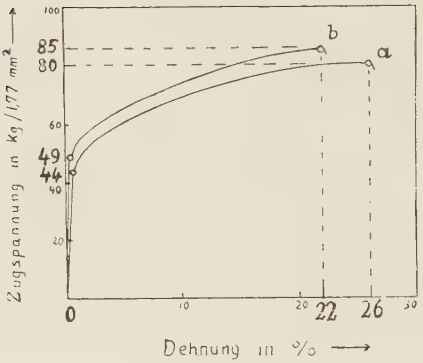


Abb. 13.

a = homogenisiert. b = vergütet.

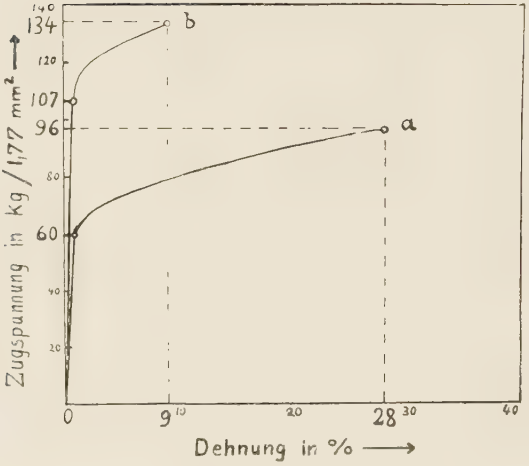
Abb. 14.



Legierung 2.

a = homogenisiert.
b = vergütet.

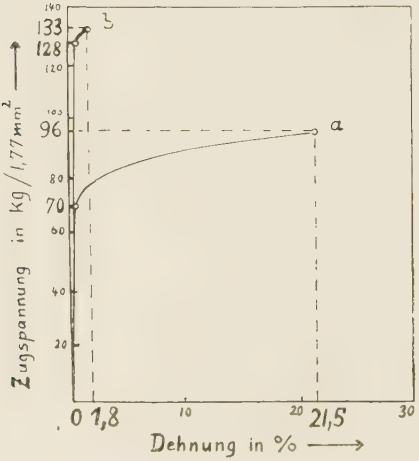
Abb. 15.



Legierung 5.

a = homogenisiert.
b = vergütet.

Abb. 16.



Legierung 10.

a = homogenisiert.
b = vergütet.

Struktur der Legierung «Nr. 5».

Die Bestandteile dieser Legierung sind wiederum Gold, Platin (7,5%), Silber und Kupfer, mit einem Gehalt an Gold und Platin von 18 Karat. Das Schmelzintervall reicht von 900- bis 980° C. Die Farbe ist blaßgelb, das spezifische Gewicht 15,6.

Die Struktur ist aus den Abbildungen 7, 8 und 9 ersichtlich, sie zeichnet sich aus durch ein Korn von mittleren Ausmaßen. Die Wirkung der Homogenisierung wird durch den Unterschied zwischen Abbildung 7 und Abbildung 8 verdeutlicht. Hingegen werden durch die Vergütung in den homogenen Mischkristallen keine sichtlichen Veränderungen erzeugt (Abb. 9). Der Einfluß der Vergütung auf die mechanischen Eigenschaften wird durch die weiter unten beschriebenen Versuche dargelegt.

Struktur der Legierung «Nr. 10».

Diese Legierung besteht aus Gold, Platin (7,5%), Silber und Kupfer, in etwas anderem Verhältnis als bei Legierung «Nr. 5». Die Summe des Goldes und des Platins ergibt 18 Karat. Das Schmelzintervall liegt zwischen 900- und 980° C. Die Farbe ist blaßgelb, das spezifische Gewicht beträgt 15,4.

Das Korn ist von derselben Feinheit wie das der Legierung «Nr. 5». Aus allen drei Aufnahmen (Abb. 10, 11 und 12) geht die, schon nach dem Guß, homogene, aus Mischkristallen bestehende Struktur hervor. Vergütungserscheinungen (Ausscheidungen) lassen sich in Abbildung 12 nicht nachweisen.

Zusammenfassung
der mikroskopischen Untersuchung der vier platinhaltigen Gold-, Silber-, Kupfer-Legierungen.

Es konnte an keiner der Legierungen, auch bei 400facher Vergrößerung nicht, weder eine Ausscheidung an den Kristallgrenzen, noch eine Veränderung in der Struktur der Kristalle, hervorgerufen durch die Vergütungserwärmung, festgestellt werden.

2. TEIL:

Die Untersuchung der mechanischen Eigenschaften.

Da in der mikroskopischen Struktur irgendeine Veränderung, die auf eine Vergütung hätte schließen lassen, nicht beobachtet werden konnte, wurden die vier Legierungen daraufhin untersucht, ob der Vergütungsvorgang, im Vergleich zum nichtvergüteten Material, eine Steigerung der mechanischen Eigenschaften, wie Festigkeit und Härte, und konform damit eine Abnahme der Dehnung bewirkte. Wenn eine Vergütung eingetreten war, mußte sie durch die Veränderung dieser mechanischen Eigenschaften wahrnehmbar werden.

Zur Beurteilung einer Legierung in mechanischer Hinsicht, sind besonders die Daten über Festigkeit, Dehnbarkeit und Härte von Bedeutung. Die Festigkeit und Dehnbarkeit ermittelt man im Zerreißversuch. Eine Probe des zu untersuchenden Materials von geeigneter Form, wird an ihren beiden Enden eingespannt und durch Zugkraft gestreckt. Dabei dehnt sich das Metall in seiner Längsrichtung. Anfänglich ist seine Verlängerung proportional der angewandten Zugspannung bis zur Proportionalitätsgrenze, bei größeren Belastungen aber tritt plötzlich eine stärkere Formveränderung ein, die Probe *fließt*, das heißt, sie dehnt sich erheblich aus, bis sie reißt. Die Kraft in kg/mm², die zum Zerreißen nötig ist, heißt *Zerreiß- oder Bruchfestigkeit*. Legt man die zerrissenen Stücke aneinander, so läßt sich messen, wieviel die Längenzunahme beträgt. Diese, in Prozenten der ursprünglichen Länge ausgedrückt, ist die *Dehnung* des Materials.

Die *Härte* kann definiert werden als der Widerstand, der einem eindringenden Körper entgegengesetzt wird. Ihre Bestimmung geschah an den vier Legierungen nach dem Verfahren von *Brinell*, an Proben von quadratischem Querschnitt. Eine Stahlkugel von 5 mm Durchmesser wurde mit bestimmter, 30 Sekunden dauernder Belastung in die plangeschliffene Metalloberfläche gedrückt, und der Durchmesser der entstandenen Vertiefung mit einem Brinell-Mikro-

skop gemessen. Nach der Formel von Brinell ergibt sich daraus für die Härte ein Wert in kg/mm², die Brinellzahl; je höher sie ist, um so größer die Härte.

Daß bei den vier Legierungen, trotzdem dies in der Struktur, selbst mikroskopisch, nicht zum Ausdruck kam, eine Vergütung eintrat, zeigen die Untersuchungen der mechanischen Eigenschaften, die eine Steigerung der Härte und Festigkeit und Abnahme der Dehnung ergaben. *Jedes Material gelangte als Draht in zwei verschiedenen Strukturzuständen zur Untersuchung, einmal nach Homogenisierung und Abschrecken, das andere Mal nach Homogenisierung, Abschrecken und Vergütung.* Der verwendete Draht war aus Gußstücken bis auf 2 mm vierkant gewalzt und auf 1,5 mm Durchmesser kalt gezogen worden. Die Stücke wurden dann in einem elektrischen Ofen mit Pyrometer 15 Minuten lang geglüht bei 800° C und sogleich in kaltem Wasser abgeschreckt. Diese Behandlung bewirkte, daß das Untersuchungsmaterial homogen, rekristallisiert war.

Aus den Untersuchungsreihen — es ergaben sich für jede Legierung rund 30 Ablesungen — seien im folgenden nur die Endergebnisse mit den zugehörigen Diagrammen aufgeführt. Daraus ist ersichtlich: die Steigerung der Härte, die Zunahme der Bruchfestigkeit und die Verminderung der Dehnung der vergüteten gegenüber den nichtvergüteten Legierungen.

In den Diagrammen gibt die Kurve a die Daten der nur homogenisierten Legierungen wieder, die Kurve b hingegen diejenigen der vergüteten.

Legierung 4:

a) *homogenisiert*		b) *homogenisiert und vergütet*	
Bruchfestigkeit	39,5 kg/mm²	Bruchfestigkeit	57,6 kg/mm²
Dehnung	35 %	Dehnung	25 %
Brinellhärte ...	113,6 kg/mm²	Brinellhärte ...	185,6 kg/mm²

(Abb. 13)

Legierung 2:

a) *homogenisiert*		b) *homogenisiert und vergütet*	
Bruchfestigkeit	45,2 kg/mm²	Bruchfestigkeit	48,6 kg/mm²
Dehnung	26 %	Dehnung	22 %
Brinellhärte ...	106,4 kg/mm²	Brinellhärte ...	116 kg/mm²

(Abb. 14)

Legierung 5:

a) *homogenisiert*		b) *homogenisiert und vergütet*	
Bruchfestigkeit	54,2 kg/mm²	Bruchfestigkeit	60,3 kg/mm²
Dehnung	28 %	Dehnung	9 %
Brinellhärte ...	131 kg/mm²	Brinellhärte ...	213 kg/mm²

(Abb. 15)

Legierung 10:

a) *homogenisiert*		b) *homogenisiert und vergütet*	
Bruchfestigkeit	54,8 kg/mm²	Bruchfestigkeit	74,6 kg/mm²
Dehnung	21,5 %	Dehnung	1,8 %
Brinellhärte ...	113 kg/mm²	Brinellhärte ...	179 kg/mm²

(Abb. 16)

Zusammenfassung der mechanischen Prüfungen der vier platinhaltigen Gold-Silber-Kupfer-Legierungen.

Bei allen vier Legierungen wirkt sich die Vergütung in den mechanischen Eigenschaften aus. Die Härte steigt, die Zugfestigkeit erhöht sich, und die Dehnung verringert sich. Am stärksten wirkt sich die Vergütung bei der Legierung «Nr. 5» aus. Die Brinellhärte steigt von 131- auf 213 kg/mm², die Bruchfestigkeit von 54- auf 75 kg/mm². Am wenigsten ist diese Steigerung bei der Legierung «Nr. 2» festzustellen, wo sich die Brinellhärte von 106- nur auf 116 kg/mm² und die Bruchfestigkeit von 45- auf 48 kg/mm² erhöht.

Die Untersuchungen zeigen, wie sehr bei Legierungen, die aus den gleichen Legierungskomponenten zusammengesetzt sind, das prozentuale Verhältnis der Komponenten maßgebend ist für die mechanischen Eigenschaften. Alle vier untersuchten Legierungen würden sich, gemäß ihrer Resistenzeigenschaften und ihrer leichten Homogenisierbarkeit, zum Unterbringen im Munde eignen. Sie wären alle mundbeständig. In mechanischer Hinsicht müßten sie aber für verschiedene Zwecke bestimmt sein. Hohe Bruchfestigkeit, hohe Elastizität, große Härte, unter Beibehalt noch ausreichender Dehnung, macht eine Legierung geeignet zur Verwendung als Klammermaterial, zum Guß von Bügeln und Platten. Legierungen von geringerer Härte eignen sich z. B. für Kronen, die keine zu große Härte aufweisen dürfen, da-

mit sie sich in den beständigen artikulatorischen Abschleifprozeß der Zahnreihen einpassen können.

Zusammenfassung.

Es wurden vier platinhaltige zahnärztliche Legierungen untersucht. Über ihre Struktur läßt sich auf Grund der Mikrophotographien folgendes aussagen:

Die Legierungen «Nr. 4» und «Nr. 10» erweisen sich schon nach dem Guß als homogen, nicht aber Legierung «Nr. 2» und «Nr. 5». Sie sind hingegen leicht zu homogenisieren. Alle vier Legierungen sind vergütbar, wie aus den Ergebnissen der mechanischen Prüfverfahren ersichtlich ist. Die Vergütung wirkt sich am stärksten aus bei Legierung «Nr. 5», wo die Brinellhärte von 131- auf 213 kg/mm², und die Bruchfestigkeit von 54- auf 75 kg/mm² steigt, am wenigsten dagegen bei Legierung «Nr. 2», wo sich die Brinellhärte von 106- auf 116 kg/mm² und die Bruchfestigkeit von 45- auf 48 kg/mm² erhöht. Vergütungserscheinungen, wie sie sich z. B. bei einer Gold-Kupfer-Legierung in der Ausscheidung einer, auch bei geringer Vergrößerung, sichtbaren Metallverbindung zeigen, waren mit den angewendeten metallographischen Verfahren bei den vier Legierungen nicht festzustellen. Die Ursachen der Verfestigung müssen somit in Veränderungen der feineren Struktur des Gefüges liegen, die mikroskopisch nicht sichtbar werden.

Literatur.

G. Tammann: Lehrbuch der Metallkunde.

P. Goerens: Einführung in die Metallographie.

Handbuch der Experimentalphysik von Wien und Harms, Bd. V: Die technischen Verfahren zur Untersuchung der Metalle und Legierungen, von *P. Goerens* und *R. Mailänder.*

G. Sachs: Plastische Verformung.

C. Breitenmoser: Strukturuntersuchungen an dentalen Goldgußlegierungen. Diss. med. dent., Basel 1937.